POSITIVE RESIST COMPOSITION

Publication number: JP2003307850 Publication date: 2003-10-31

Inventor: KANNA SHINICHI; MIZUTANI KAZUYOSHI; SASAKI

TOMOYA

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: G03F7/039; C08F12/14; C08F16/22; C08F20/22;

C08F20/26; C08F32/04; G03F7/004; H01L21/027; G03F7/039; C08F12/00; C08F16/00; C08F20/00; C08F32/00; G03F7/004; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; C08F12/14; C08F16/22; C08F20/22; C08F20/26; C08F32/04; G03F7/004; H01L21/027

- European:

Application number: JP20020112257 20020415 **Priority number(s):** JP20020112257 20020415

Report a data error here

Abstract of JP2003307850

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition suitable for use under an exposure light source of <=160 nm, particularly F2 excimer laser light (157 nm), and specifically to provide a positive resist composition having satisfactory transmittance when a light source of 157 nm is used, less liable to cause line edge roughness and forming a resist film less liable to leave a film in an exposed region when exposed and developed.

SOLUTION: A positive resist composition is provided which comprises (A) a specified compound which generates an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation, (B) a resin having a specified repeating unit and having solubility in an alkali developing solution increased by the action of an acid and (C) a solvent.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-307850 (P2003-307850A)

(43)公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		F	I			Ť	7Jド(参考)
G03F	7/039	6 0 1		G () 3 F	7/039		601	2 H 0 2 ដ
C 0 8 F	12/14			C	180	12/14			$4 \ J \ 1 \ 0 \ 0$
	16/22					16/22			
	20/22					20/22			
	20/26					20/26			
			審查請求	未請求	請求項	の数 4	OL	(全 36 頁)	最終頁に続く
(21)出顧番号	}	特顧2002-112257(P20	002-112257)	(71	1)出願人	•			
/00\UI基4日 双元114/c 4 日 1 日 1 / 2002 4 1 E)							ルム株式会社		

(22)出顧日 平成14年4月15日(2002.4.15) 神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉出町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 160 nm以下、特にF2エキシマレーザー 光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジ スト組成物を提供することであり、具体的には157n mの光源使用時に十分な透過性を示し、ラインエッジラ フネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理を した後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組 成物を提供する。

【解決手段】 (A)活性光線又は放射線の照射により 酸を発生する、特定の化合物、(B)特定の繰り返し単 位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶 解度が増大する樹脂及び(C)溶剤を含有することを特 徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式(Ia)又は(IIb)で表される化合物、(B)下記一般式(I)~(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C)溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

一般式(Ia)及び(IIb)に於いて、

 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の内の2個は、互いに

結合して環を形成してもよく、また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 X^- は、下記のアニオンのいずれかを表す。

【化2】

Х;

上記X-に於いて、

 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、 R_6 と R_7 とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【化3】

$$(H_{18}R_{16}R_{14})COX$$

$$(H_{18}R_{16}R_{14})COX$$

$$(H_{19}R_{16}R_{14})COX$$

$$(H_{19}R_{16}R_{14})COX$$

$$(H_{19}R_{16}R_{14})COX$$

$$(H_{19}R_{16}R_{14})COX$$

【化4】

$$\begin{array}{c} CF_3 \\ CH_2 \\ \hline C \\ CO_2 \\ \hline \\ C(R_{24}R_{22}R_{23}) \\ \hline \\ C(R_{24}R_{26}R_{26}) \\ \hline \\ C(R_{30}R_{31}R_{32}) \\ \hline \\ C(R_{30}R_{31}R_{32}) \\ \hline \end{array}$$

(V) (V) $(R_{41}R_{42}R_{43})$ $(C(R_{44}R_{45}R_{46})$

mは、O又は1を表す。一般式(I)及び(IV)~(VI) に於いて、

Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。 一般式(I)に於いて、

 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(II)に於いて、

 R_{3a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(III)に於いて、

 R_{4a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(IV)に於いて、

【化5】

 $R_{21}\sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(V)及び(VI)に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41}\sim R_{46}$ 及び $R_{51}\sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41}\sim R_{46}$ のうちの少なくとも一つ及び $R_{51}\sim R_{56}$ のうちの少なくとも1つは水素原子ではない。 $R_{51}\sim R_{56}$ のき数を表す。

【請求項2】 更に、(D)フッ素及び/又はシリコン 系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1に記 載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 露光光源として、 $160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする請求項<math>1\sim3$ のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365 nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3 μ m程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrF工キシマレーザー光(248 nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193 nm)の使用、更には0.1 μ m以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157 nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248 nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248 nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶

解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光 (193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても 157nm領域の吸収が大きく、目的とする 0.1μ m 以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが Proc.SPIE.Vol.3678.13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が<math>Proc.SPIE.Vol.3999.330頁(2000)、同<math>357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っている。

【0008】しかしながら、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、パターンの加工寸法が微細化し、画像形成のコントラストが不足してくると、未露光部、露光部の境界領域が曖昧となり、ラインパターンのエッジの均一性(ラインエッジラフネス)の悪化が顕著となるため、この解決が望まれていた。また、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、レジスト膜に露光して現像処理をした後に、露光領域に残膜が生じるネガ化の懸念があった。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0011】(1) (A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式(Ia)又は(IIb)で表される化合物、(B)下記一般式(I)~(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1

種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C)溶剤を含有することを特徴とするボジ型レジスト組成物。

[0012]

【化6】

$$R_4 - I^+ - R_5 X^-$$
 (IIb

【0013】一般式(Ia)及び(IIb)に於いて、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。X-は、下記のアニオンのいずれかを表す。

【0014】 【化7】

Х;

【0015】上記 X^- に於いて、 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、 $R_6 \lor R_7 \lor$ は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0016】

【化8】

$$(H_{2},C(R_{11}R_{12}R_{13})) = (H_{2},C(R_{11}R_{12}R_{13})) = (H_{2},C(R_{11}R_{12}R_{13}R_{13})) = (H_{2},C(R_{11}R_{12}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13}R_{13$$

【0017】 【化9】

 $\begin{array}{c} CF_3 \\ CH_2 \\ \hline \\ CO_2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} C(R_{21}R_{22}R_{23}) \\ \hline \\ CO_2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} C(R_{27}R_{26}R_{28}) \\ \hline \\ CX \\ \end{array}$

 $\dot{C}(R_{24}R_{25}R_{26})$

【0018】 【化10】

$$(V) \qquad \qquad (V) \qquad (C(R_{51}R_{52}|_{4S}) \qquad (C(R_$$

 $C(R_{30}R_{31}R_{32})$

【0019】一般式(I)及び(II)に於いて、mは、0又は1を表す。一般式(I)及び(IV)~(VI)に於いて、Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(I)に於いて、 R_{11} ~ R_{16} は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(II)に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(III)に於いて、 R_{4a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(IV)に於いて、 R_{21} ~ R_{32} は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式

(V)及び(VI)に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41}\sim R_{46}$ 及び $R_{51}\sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41}\sim R_{46}$ のうちの少なくとも一つ及び $R_{51}\sim R_{56}$ のうちの少なくとも1つは水素原子ではない。nは、 $1\sim 5$ の整数を表す。

【0020】(2) 更に、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】(3) 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポ

ジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 2 】 (4) 露光光源として、160 n m 以下の真空紫外光を使用することを特徴とする(1)~ (3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。 【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物に ついて詳細に説明する。

〔1〕(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)本発明で用いられる酸発生剤は、前記一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物である。一般式(Ia)及び(IIb)に於いて、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 X^- は、前記アニオンのいずれかを表す。前記アニオンに於いて、 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、脂肪族炭化水素基を表す。但し、 R_6 と R_7 とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】 $R_1 \sim R_5$ の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数 $1 \sim 15$ の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソペンチル基、オクチル基、ブニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。

【0025】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1~12)、四ゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~12)、アシル基(好ましくは炭素数1~12)、アシル基(好ましくは炭素数1~12)、アシル基、ニトロ基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~12)等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、シクロプロピル基、シクロプチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水

酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0026】 $R_1 \sim R_5$ の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9-フルオレニル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ としては、フェニル基が特に好ましい。

【0027】上記芳香族炭化水素基は、置換基を有して いてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アル キル基(好ましくは炭素数1~12)、置換アルキル基 (好ましくは炭素数1~12)、ハロゲン原子、水酸 基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12)、アセ チルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭 素数1~12)、アシル基(好ましくは炭素数1~1 2)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシルオキシ基(好 ましくは炭素数1~12)等を挙げることができる。こ こでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル 基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプ ロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げ ることができる。置換アルキル基の置換基としては、例 えば、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げる ことができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキ シ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げ ることができる。アシルオキシ基としては、例えば、ア セトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子とし ては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素 原子等を挙げることができる。

【0028】 $R_6 \sim R_{10}$ の脂肪族炭化水素基としては、 例えば、置換基を有していてもよい、炭素数 1~15の 飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環 式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族 炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プ ロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペン チル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オ クチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ ル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基と しては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、 イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、 脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロ ピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基を挙げるこ とができる。 $R_6 \sim R_{10}$ としては、炭素数 $1 \sim 5$ の飽和 脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

【0029】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族 炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、更なる置換 基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シア

ノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1~5)、置換ア ルキル基(好ましくは炭素数1~5)、ハロゲン原子、 水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~5)、ア セチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは 炭素数1~5)、アシル基(好ましくは炭素数1~ 5)、ニトロ基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1 ~5)等を挙げることができる。ここでアルキル基とし ては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソ プロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチ ル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換 アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、 アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基と しては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ 基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ 基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることがで きる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素 原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 R₆~R₁₀としての飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪 族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基が有していて もよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、ニトロ 基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ 基、アシル基等の電子吸引性基がより好ましく、フッ素 原子が特に好ましい。

【0030】 $R_1 \sim R_3$ の内の2個が結合して形成する環としては、例えば、1個の硫黄原子を含む炭素数 $3 \sim 6$ の環を挙げることができる。 R_4 と R_5 が結合して形成する環としては、例えば、1個の沃素原子を含む炭素原子

数3~6の環を挙げることができる。 R_6 と R_7 が結合して形成する環としては、例えば、1個の窒素原子及び2個の硫黄原子を含む炭素原子数3~6の環を挙げることができる。 R_8 ~ R_{10} の内の2個が結合して形成する環としては、例えば、2個の硫黄原子を含む炭素数3~6の環を挙げることができる。

【0031】一般式(Ia)で表される化合物は、硫黄原子を介して2個のカチオンが結合した構造とされていてもよい。

【0032】一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準にして、通常0.001~30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3~20重量%、更に好ましくは0.5~10重量%の範囲で使用される。添加量が0.001重量%より少なと本発明の効果が十分でない場合があり、30重量%より多いとプロファイルが劣化し解像性能が低下する傾向にある。一般式(Ia)又は一般式(II) で表される化合物は、例えば対応するアニオンを有する塩と対応するカチオンを有する塩(例えば、臭化スルフォニウム塩)との塩交換により合成することができる。

【0033】以下に、一般式(Ia)及び一般式(II b)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0034]

【化11】

$$F_{3}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - Ci^{2}_{3} \qquad [Ta \cdot 1]$$

$$F_{3}CF_{2}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - Ci^{2}_{2}CF_{3} \qquad [Ia \cdot 2]$$

$$F_{3}CF_{2}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - (CF_{2})_{3}CF_{3} \qquad [Ia \cdot 2]$$

$$F_{3}C(i^{2}_{2}C)_{3} - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - (CF_{2})_{3}CF_{3} \qquad [Ia \cdot 4]$$

$$F_{3}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - CF_{3} \qquad [Ia \cdot 4]$$

【化12】

[0035]

【0036】 【化13】

$$F_{3}C-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-CF_{3}$$

$$SO_{2}$$

$$CF_{3}$$

$$F_{3}CF_{2}C-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-CF_{2}CF_{3}$$

$$SO_{2}$$

$$CF_{2}CF_{3}$$

$$F_{3}CF_{2}C-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-CF_{2}CF_{3}$$

$$GF_{2}CF_{3}$$

$$F_{3}C(F_{2}C)_{3}-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$SO_{2}$$

$$(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$F_{3}C(F_{2}C)_{3}-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$GC_{3}$$

$$F_{3}C(F_{2}C)_{3}-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$F_{3}C(F_{2}C)_{3}-SO_{2}-\overline{C}-SO_{2}-(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$GC_{3}$$

$$GC_{3}$$

$$GC_{4}$$

$$GC_{5}$$

【0037】 【化14】

$$F_3C(i_2C)_3 - SO_2 - C - SO_2 - (CF_2)_3CF_3$$

$$GO_2 \qquad [Ia-16]$$

$$GF_3$$

$$s \leftarrow i_3 c - so_2 - \bar{N} - so_2 - cF_3$$
 [ia-17]

【0038】 【化15】

$$r_3$$
C- r_3 C- r_4 C- r_5 C- r_6 C-

【0039】 【化16】

$$F_{3}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - CF_{3}$$
[IIIb-1]
$$F_{3}CF_{2}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - CF_{2}CF_{3}$$
[IIIb-2]
$$F_{3}CF_{2}C - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - CF_{2}CF_{3}$$
[IIIb-2]
$$F_{3}C(i;_{2}C)_{3} - SO_{2} - \bar{N} - SO_{2} - (CF_{2})_{3}CF_{3}$$
[IIIb-3]
$$F_{3}C - SO_{2} - \bar{C} - SO_{2} - CF_{3}$$
[IIIb-4]
$$F_{3}C - SO_{2} - \bar{C} - SO_{2} - CF_{3}$$
[IIIb-5]
$$O_{2} - \bar{C} - SO_{2} - \bar{C} - SO_{2} - CF_{2}$$

$$CF_{2} - \bar{C} - \bar$$

【化17】

[0040]

$$F_{3}CF_{2}C-SO_{2}-C-SO_{2}-C;_{2}CF_{3}$$

$$SO_{2} \quad [IIb-7]$$

$$CF_{2}CF_{3}$$

$$F_{3}C(F_{2}C)_{3}-SO_{2}-C-SO_{2}-(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$SO_{2} \quad [IIb-8]$$

$$F_{3}C(F_{2}C)_{3}+SO_{2}-C-SO_{2}-(CF_{2})_{3}CF_{3}$$

$$CF_{3} \quad [IIb-8]$$

$$F_{3}C-SO_{2}-C \quad COCH_{2}(CH_{2})_{2}CH_{3} \quad [IIb-9]$$

$$F_{3}C-SO_{2}-C \quad CF_{2}$$

【0041】本発明に於いては、一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物とともに他の光酸発生剤を併用してもよい。併用してもよい光酸発生剤の添加量は、一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物の総量に対し、通常2000重量%以下、好ましくは1500重量%以下、特に好ましくは1000重量%以下である。本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0042】また、その他の本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化

物、oーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、 イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケト スルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるい は化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を 用いることができる。

【 O O 4 3 】さらにV.N.R.Pillai,Synthesis,(1),1(198 0)、A.Abad etal,Tetrahedron Lett.,(47)4555(1971)、D.H.R.Barton etal,J.Chem.Soc.,(C),329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0044】上記活性光線又は放射線の照射により分解 して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される ものについて以下に説明する。

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるSートリアジン誘導体。

[0045]

【化18】

【0046】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換の

アリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)。 をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0047】 【化19】

【0048】(2)下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

[0049]

【化20】

$$Ar^{1}$$
 I^{\oplus}
 Z^{Θ}
 $R^{204} \longrightarrow S^{\oplus}$
 R^{205}
 R^{205}
 R^{206}
 R^{206}

【0050】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、A々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、A々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0051】Z-は、対アニオンを示し、例えばB

 F_4 ⁻、 AsF_6 ⁻、 PF_6 ⁻、 SbF_6 ⁻、 SiF_6 ²⁻、 $C1O_4$ ⁻、 CF_3SO_3 ⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0052】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及 VAr^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して 結合してもよい。

【0053】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0054]

【化21】

[0055]

【化22】

$$(PAG4-1)$$

$$(PAG4-2)$$

$$S^{\oplus}$$

$$(PAG4-2)$$

$$S^{\oplus}$$

$$(PAG4-2)$$

$$S^{\oplus}$$

$$(PAG4-2)$$

$$S^{\oplus}$$

$$(PAG4-3)$$

$$S^{\oplus}$$

$$(PAG4-5)$$

$$(PAG4-6)$$

$$(PAG4-6)$$

$$(PAG4-6)$$

$$(PAG4-7)$$

$$(PAG4-8)$$

$$(PAG4-8)$$

$$(PAG4-8)$$

$$(PAG4-9)$$

$$(PAG4-9)$$

$$(PAG4-10)$$

$$(PAG4-10)$$

$$(PAG4-10)$$

$$(PAG4-10)$$

$$(PAG4-10)$$

$$(PAG4-11)$$

$$(PAG4-12)$$

$$(PAG4-12)$$

$$(PAG4-12)$$

$$(PAG4-13)$$

【0058】 【化25】

$$(n)C_4 \vdash i_0 \\ +O \longrightarrow S \oplus PF_5 \oplus HO \longrightarrow S \oplus PF_5 \oplus HO \longrightarrow S \oplus PF_6 \oplus CH_3 \\ (PAG4-15)$$

$$(PAG4-15)$$

$$(PAG4-15)$$

$$(PAG4-17)$$

$$(PAG4-17)$$

$$(PAG4-19)$$

$$(PAG4-19)$$

$$(PAG4-19)$$

$$(PAG4-19)$$

$$(PAG4-19)$$

$$(PAG4-20)$$

$$(PAG4-21)$$

$$(PAG4-21)$$

$$(PAG4-22)$$

$$(PAG4-23)$$

$$(PAG4-25)$$

【0059】 【化26】

【0063】上記において、Phはフェニル基を表す。 一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニ ウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648 号 及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0064】(3)下記一般式(PAG5)で表される ジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイ ミノスルホネート誘導体。

【0065】 【化30】

$$Ar^3 - SO_2 - SO_2 - Ar^4$$
 $R^{206} - SO_2 - O - N$ A (PAG5)

【0066】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0067】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0068]

【化31】

$$CI \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CI : I_8C \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CH_9$$

$$(PAG5-1) \qquad (PAG5-2)$$

$$H_9CO \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CCH_9 \qquad H_8C \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CI$$

$$(PAG5-3) \qquad (PAG5-4)$$

$$F_3C \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CF_3 \qquad (PAG5-4)$$

$$F_3C \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CF_3 \qquad (PAG5-6)$$

$$(PAG5-6) \qquad (PAG5-6)$$

$$(PAG5-7) \qquad (PAG5-8) \qquad (PAG5-8)$$

$$(PAG5-8) \qquad (PAG5-8) \qquad (PAG5-10)$$

$$CI \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow CCH_9 \qquad SO_2 - SO_2 \longrightarrow CCH_9$$

$$(PAG5-11) \qquad (PAG5-12)$$

$$F \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow F \qquad (PAG5-12)$$

$$F \longrightarrow SO_2 - SO_2 \longrightarrow F \qquad (PAG5-14)$$

【0071】 【化34】

【0072】 【化35】

【0073】(4)下記一般式(PAG7)で表される ジアゾジスルホン誘導体。

[0074]

【化36】

【0075】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0076]

【化37】

【0077】 【化38】

【0078】〔2〕樹脂(B)

本発明で使用される樹脂は、一般式(I) \sim (VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する樹脂である。

【0079】まず、一般式(I)の繰り返し単位について説明する。

[0080]

【化39】

【0081】一般式(I)に於いて、 $R_{11}\sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキ

ル基を表す。但し、少なくともひとつは水素原子ではない。 $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基)は、炭素数1~6のものが好ましく、炭素数1~3のものが特に好ましい。例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3,3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基が特に好ましい。mは0又は1である。Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

【0082】Xの酸の作用により分解する基(以下、酸 分解性基ともいう)としては、例えば-C(R36)(R $_{37}$) (R_{38}), -C (R_{36}) (R_{37}) (OR_{39}), -COO-C (R_{36}) (R_{37}) (R_{38}) -C (R_{01}) (R $_{02}$) (OR $_{39}$), -C (R $_{01}$) (R $_{02}$) COO-C (R 36) (R₃₇) (R₃₈) 等が挙げられる。R₃₆~R₃₉は、 各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置 換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有 していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよ いアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール 基を表す。R36とR39とは、互いに結合して環を形成し てもよい。Rol、Rolは、各々独立に、水素原子、置換 基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していて もよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいア ルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又 は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【0083】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基と しては、炭素数1~8個のアルキル基が好ましく、例え ば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、se c-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オク チル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R₀₂のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多 環型でのよい。単環型としては、炭素数3~8個のシク ロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、 シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル 基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型 としては、炭素数6~20個のシクロアルキル基が好ま しく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソ ボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α - ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシ ル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。 尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子 等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0084】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基としては、炭素数 $6 \sim 1$ 0個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2、4、6ートリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9、10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキ

ル基としては、炭素数 $7 \sim 1~2$ のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基としては、炭素数 $2 \sim 8$ 個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0085】酸分解性基の好ましい具体例としては、も

ーブチル基、tーアミル基、1ーアルキルー1ーシクロ ヘキシル基、2ーアルキルー2ーアダマンチル基、2ー アダマンチルー2ープロピル基、2ー(4ーメチルシク ロヘキシル)ー2ープロピル基等の3級アルキル基、1 ーアルコキシー1ーエトキシ基、1ーアルコキシー1ー メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール 基、tーアルキルカルボニル基、tーアルキルカルボニ ルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0086】以下に、一般式(I)で表される繰り返し 単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0087】 【化40】

(I) の具体例
$$CH_{2} Ci:_{3} F_{3}C OH F_{3}C OC(CH_{3})_{3} F_{3}C OCH_{2}OC_{2}H_{5}$$

$$CH_{2} Ci:_{3} F_{3}C OCH_{2}OC_{2}H_{4}OCH_{3} CH_{2} CF_{3} F_{3}C OCH_{2}OC_{2}H_{5}OC(Ci:_{3})_{3}$$

$$CH_{2} CF_{3} F_{3}C OCH_{2}OC_{2}H_{4}OCH_{3} CF_{3} F_{3}C OCH_{2}OC_{2}H_{4}OCH_{3}$$

【0088】次に、一般式(II)の繰り返し単位について説明する。

[0089]

【化41】

【0090】一般式(II) に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸分解性基を表す。mは、0又は1を表す。【0091】 R_{3a} の酸分解性基としては、例えば、式(I)のXとしての酸分解性基として挙げた-C

 (R_{36}) (R_{37}) (R_{38}) 、-C (R_{36}) (R_{37}) (OR $_{39}$) 等を挙げることができる。 R_{3a} の酸分解性基の好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキルー1-シクロヘキシル基、2-アルキルー 2-アグマンチル基、2-アクロヘキシル)-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-エトキシオ・カーアルコキシーのでは、1-アルコキシーのでは、1-アルコキシーのでは、1-アルコキシーのでは、1-アルコキシーのでは、1-アルコキシーのでは、1-アルコキシーのでは、1-アルキルカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0092】以下に、一般式(II)で表される繰り返 し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものでは ない。

[0093]

【化42】

【 0 0 9 4 】 一般式 (III) の繰り返し単位について説明する。

[0095]

【化43】

$$\begin{array}{c} CF_3 \\ CH_2 - C \\ CO_2R_{4a} \end{array}$$
 (III)

【0096】一般式(III)に於いて、R4aは、水素

原子又は酸分解性基を表す。 R_{4a} の酸分解性基の具体例、好ましい具体例などは、式(II)の R_{3a} と同様である。

【0097】以下に、一般式(III)で表される繰り返 し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものでは ない。

[0098]

【化44】

【 0 0 9 9 】 一般式 (IV) の繰り返し単位について説明する。

[0100]

【化45】

$$\begin{array}{c} CF_3 \\ CH_2 \\ C \\ CO_2 \\ C(R_{21}R_{22}R_{23}) \\ C(R_{27}R_{26}R_{26}) \\ C(R_{30}R_{31}R_{32}) \\ C(R_{30}R_{31}R_{32}) \\ \end{array}$$

【0101】一般式(IV)に於いて、Xは、水素原子 又は酸分解性基を表す。 $R_{21} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水 素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表す が、少なくとも1つは水素原子ではない。

【0102】Xの酸分解性基としては、例えば、一般式 (I)のXとしての酸分解性基と同様である。

【0103】 R_{21} ~ R_{32} としてのフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式(I) における R_{11} ~ R_{16} としてのフルオロアルキル基と同様である。

【0104】以下に、一般式(IV)で表される繰り返 し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものでは ない。

【0105】

【化46】

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} CF_3 \\ \\ CH_2 - C \end{array} \end{array} \begin{array}{c} CF_3 \\ \\ CO_2 \end{array} \begin{array}{c} CF_3 \\ \\ CF_3 \end{array} \end{array} \begin{array}{c} CF_3 \\ \\ CF_3 \end{array} \begin{array}{c} CF_3$$

【0106】次に、-般式(V)及び(VI)で表される繰り返し単位について説明する。

[0107]

【化47】

$$\begin{array}{c|c} R_{1a} & (V) & R_{2a} & (VI) \\ \hline & C(R_{41}R_{42}R_{43}) & C(R_{51}R_{52}R_{53}) \\ \hline & C(R_{44}R_{45}R_{45}) & C(R_{54}R_{58}R_{56}) \\ \end{array}$$

【0108】一般式(V)及び(VI)に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。Xは、水素原子又は酸分解性基を表す。Rは、R1、R2の整数を表す。R3のとき、R3の基は同一でも異な

っていてもよい。 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41} \sim R_{46}$ の少なくとも一つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ の少なくとも1つは水素原子ではない。Xの酸分解性基は、例えば、一般式(I)のXとしての酸分解性基と同様である。 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ のフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式(I)における $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基

と同様である。 【0109】以下に、一般式(V)で表される繰り返し 単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではな

[0110]

【化48】

【0111】以下に、一般式(VI)で表される繰り返 し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものでは ない。 【0112】 【化49】

【0113】(B)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位 以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

(B) 成分の樹脂は、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(酸分解性樹脂)であり酸分解性基を有するが、酸分解性基を一般式(I) \sim (VI) で表される繰り返し単位中に有していてもよいし、他の繰り返し単位中に有していてもよい。

【0114】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0115】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸セーブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸モナルへキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ーセーオクチル、クロルエチルアクリレート、2ーヒドロキシプロピルアクリレート、5ーヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブリシジルアクリレート、ブリンジルアクリレート、ボンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、ホンジーアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど):

【 0 1 1 6 】 メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル (アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 1 0 のものが好ましい) メタクリレート (例えば、メチルメタクリレート、イソエチルメタクリレート、イソ

プロピルメタクリレート、セーブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、4ーヒドロキシブチルメタクリレート、5ーヒドロキシペンチルメタクリレート、2・2ージメチルー3ーヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、デトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど);

【0117】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミ ド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基として は、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エ チル基、プロピル基、ブチル基、セーブチル基、ヘプチ ル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒ ドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-ア リールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフ ェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、 シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシ フェニル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリ ルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10の もの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブ チル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがあ る。)、N, N-ジアリールアクリルアミド(アリール 基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メ チルーNーフェニルアクリルアミド、Nーヒドロキシエ チルーN-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミ ドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど;

【0118】メタクリルアミド類、例えば、メタクリル

アミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基と しては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル 基、エチル基、セーブチル基、エチルヘキシル基、ヒド ロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N - アリールメタクリルアミド (アリール基としては、フ ェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルメタクリ ルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル 基、ブチル基などがある。)、N,N-ジアリールメタ クリルアミド(アリール基としては、フェニル基などが ある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリ ルアミド、NーメチルーNーフェニルメタクリルアミ ド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど; アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢 酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウ リン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリ ル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルな ど)、アリルオキシエタノールなど;

【0119】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニ ルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチ ルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキ シルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、 エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエ ーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニル エーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキ シエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニル エーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエ チルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチル ビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒド ロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエ ーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリル エーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニルー 2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエ ーテル、ビニルアントラニルエーテルなど);

【0120】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルシクロへキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど;

【0121】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキ

シルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4ーメトキシー3ーメチルスチレン、ジカロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2ーブロムー4ートリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン;

【0122】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど);イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);マレイン酸あるいはフマール酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

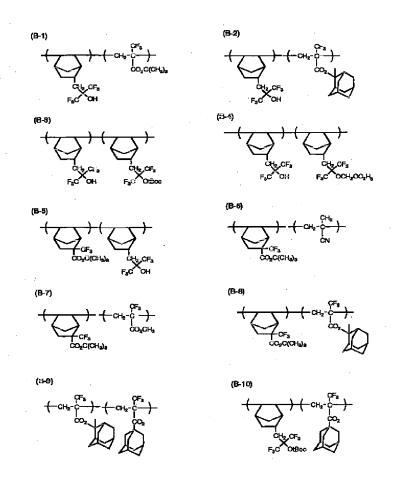
【0123】上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0124】(B)成分の樹脂に於いて、一般式(I) \sim (VI)で表される繰り返し単位の含量は、総量として、一般に $30\sim100$ モル%、好ましくは $50\sim10$ 0モル%、更に好ましくは $70\sim100$ モル%である。酸分解性基を有する繰り返し単位の含量は、一般に $5\sim60$ モル%、好ましくは $10\sim50$ モル%、更に好ましくは $15\sim35$ モル%である。

【0125】上記の樹脂は、通常のラジカル重合法により合成することができる。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂(B)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~20,000であり、更に好ましくは3,000~20,000の範囲で使用される。分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。【0126】以下、(B)成分の樹脂の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

[0127]

【化50】



【0128】 【化51】

$$(B-11) \begin{picture}(6.5)(B-12) \put(1.5)(B-12) \put(1.5)($$

【0129】 【化52】

$$(B-18)$$

$$F_{0}C \longrightarrow CF_{0}$$

$$F_{3}C \longrightarrow CF_{0}$$

$$(B-20)$$

$$F_{3}C \longrightarrow CF_{3}$$

$$F_{3}C \longrightarrow CF_{3}$$

$$F_{3}C \longrightarrow CF_{3}$$

$$(B-22)$$

$$(B-22)$$

$$(B-22)$$

$$(B-23)$$

$$(B-23)$$

$$(B-25)$$

$$F_{3}C \longrightarrow CF_{3}$$

$$(B-26)$$

$$(B-27)$$

$$($$

【0130】本発明の樹脂(B)の添加量は組成物の全 固形分を基準として、一般的に50~99.5重量%、 好ましくは80~99重量%、更に好ましくは90~9 8重量%の範囲で使用される。

【0131】[3](D)フッ素及び/又はシリコン系 界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0132】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226746号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5296330号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成

(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0133】界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト組成物溶液を基準として、通常0.1~1000ppm、好ましくは1~1000ppmである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0134】[4](E)有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤として有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0135】 【化53】

$$= \stackrel{\mid}{\mathbf{C}} - \stackrel{\mid}{\mathbf{N}} = \stackrel{\mid}{\mathbf{C}} - \cdots (C)$$

【0136】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 $1\sim6$ 個のアルキル基、炭素数 $1\sim6$ 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 $6\sim20$ 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{251}

258 、R²⁵⁴ 、R²⁵⁵ 及びR²⁵⁶ は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0137】好ましい具体例としては、置換もしくは未 置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジ ン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置 換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未 置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置 換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換 もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプ リン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしく は未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジ ン、置換もしくは未置換のピペリジン、置換もしくは未 置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミ ノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換 基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ 基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル 基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール 基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基で ある。

【0138】特に好ましい化合物として、グアニジン、1、1ージメチルグアニジン、1、1、3、3、一テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2ーメチルイミダゾール、Nーメチルイミダゾール、2ーフェニルイミダゾール、4、5ージフェニルイミダゾール、2ーアミノピリジン、3ーアミノピリジン、4ーアミノピリジン、2ージエチルアミノピリジン、2ー(アミノメチル)ピリジン、2ーアミノー3ーメチルピリジン、2ーアミノー5ーメチルピリジン、2ーアミノエチルピリジン、3ーアミノエチルピリジン、1ー5ーメチルピリジン、4ーアミノエチルピリジン、3ーアミノエチルピリジン、1ーアミノエチルピリジン、3ーアミノエチルピリジン、3ーアミノエチルピリジン、3ーアミノエチルピリジン、3ーアミノエチルピリジン、

【0139】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、<math>1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、4、6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定され

るものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独 であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0140】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0141】[5](C)溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶解させて支持 体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレ ンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノ ン、 $2-\Delta \gamma$ タノン、 $\gamma-\gamma$ チロラクトン、メチルエチ ルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ チレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエ チルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテ ルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテ ル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピ レングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエ ン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプ ロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピル ビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピ ル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が 好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用す る。各成分を溶剤に溶解させる際に、固形分濃度は、一 般に3~20重量%、好ましくは4~15重量%、さら に好ましくは5~10重量%とすればよい。

【 0 1 4 2 】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0143】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、nープロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジーnーブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができ

る。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

[0144]

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明 するが、本発明の内容がこれにより限定されるものでは ない。

【0145】<酸発生剤の合成>

合成例1(酸発生剤[Ια-1]の合成)

ジフェニルスルフォキシド50gをベンゼン800mLに溶解させ、ここに塩化アルミ200gを添加し、これを24時間80℃で攪拌した。反応終了後、反応液を氷2Lにゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸400mLを加え70℃で10分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、沪過した。沪液に、ヨウ化アンモニウム200gを蒸留水400mLに溶かしたものを加えた。析出した粉体を沪取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨージド62gを得た。得られたスルフォニルヨージド48gをメタノール300mLに溶解し、これに酸化銀32gを加えて、4時間攪拌した。反応液をフィルター沪過した後、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドと反応し、目的物である[Ia-1]32gを回収した。

【0146】合成例2(酸発生剤 [IIb-1]の合成) t-rミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム40g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mLを混合し、水浴にて冷却しながら濃硫酸66.8gを2時間かけて滴下した。反応液をそのまま 2時間攪拌した後、室温で1晩攪拌、反応を完結させた。反応終了後、氷浴にて冷却しながら反応液に蒸留水50mLを滴下し、抽出、有機層を水、重曹水、水で洗浄、得られた有機層を濃縮し、ジ(t-rミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩を40g得た。得られた硫酸塩とビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドカリウム塩を塩交換反応することにより、目的物である [IIb-1] を得た。

【0147】<樹脂の合成>

合成例1(樹脂(B-1)の合成)

 α ートリフルオロメチルアクリル酸 t ーブチルエステル 20 g 及び 3 ー (5 ービシクロ [2, 2, 1] ヘプテン -2 ーイル) ー 1 、 1 ートリフルオロー 2 ー (トリ フルオロメチル) ー 2 ープロパン -2 ーオール 2 0 g を T HF 4 0 g l に溶解、窒素気流下にて 7 0 l g e で加熱した。そこへ、アゾ系重合開始剤 l e 一65(和光純薬工業社製) 1 の 1

2-プロパン-2-オール20g及びアゾ系重合開始剤 V-65(和光純薬工業社製)2.0gをTHF40g に溶解させた溶液を準備し、それを重合が進行している 反応溶液に4時間かけて滴下、更に70℃にて6時間反 応させた。反応液を室温に戻した後、反応液にヘキサン 300m1を添加、析出した樹脂を回収した。得られた 樹脂をアセトン50gに溶解した後、再度ヘキサン50 0m1を添加して未反応モノマー及びオリゴマー成分を除去し、樹脂 (B-1) を得た。以下、同様にして(B-2)~(B-23) の樹脂を合成した。下記表1に、樹脂 (B-1)~(B-23) の繰り返し単位モル比、重量平均分子量、分散度(Mw/Mn)を示す。

【0148】 【表1】

樹脂	繰り返し単位	重量平均	分散度			
作物 加目	のモル比	分子量	カ取及			
(B-1)	39/61	15200	1.35			
(B-2)	42/58	24000	1.45			
(B-3)	60/40	5200	1.38			
(B-4)	61/39	16500	1.46			
(B-5)	52/48	9500	1.52			
(B-6)	59/41	19500	1.98			
(B-7)	42/58	6500	1.35			
(B-8)	43/57	28400	1.68			
(B-9)	40/60	28600	1.34			
(B-10)	53/47	12800	1.65			
(B-11)	43/57	16800	1.68			
(B-12)	41/59	28400	1.38			
(B-13)	40/60	19800	1.69			
(B-14)	38/62	8700	1.95			
(B-15)	41/59	15200	1.46			
(B-16)	40/60	19500	1.35			
(B 17)	42/58	16900	1.42			
(B ·18)	48/52	15900	1.85			
(B·19)	50/50	15000	1.55			
(B ·20)	41/59	12500	1.88			
(B·21)	50/50	25000	1.68			
(B ·22)	50/30/20	16000	1.54			
(B ·23)	30/39/31	14600	1.95			

【0149】[実施例1~23及び比較例1]下記表2 に示す様に配合した固形分濃度6重量%の溶液を、0. 1μmのフッ素樹脂フィルターで沪過してポジ型レジス

ト組成物を調製した。 【 0 1 5 0 】 【表 2 】

	(A)酸発生剤	(B)樹脂	(D)界面	(E)有機	(C) 溶剤
	(mg)	(g)	活性剤	塩基性	(重量比)
			(10mg)	化合物	
				(0.005g)	
				(重量比)	
実施例 1	Ia-1(40)	B-1(2.0)	W-3	E 5	S-1/S-2=8/2
実施例2	IIb-1(40)	B-2(2.0)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例3	Ia-3(45)	B-3(1.9)	W-1	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例4	Ia-16(52)	B-10(2.3)	W-2	E-4	S-1/S-2=7/3
実施例 5	Ia-10(48)	B-16(2.2)	W-1	E-5	S-1/S 2=9/1
実施例 6	Ia-17(49)	B-4(2.2)	₩-1	E-6	S-1/S 2=8/2
実施例7	Ia-4(50)	B-17(2.3)	W 2	E-1/E-2 :5/5	S-1/S-2=8/2
実施例8	Ia-11(55)	B-11(2.1)	W 3	E-4	S-1/S-3=8/2
実施例9	la-18(51)	B-18(2.7)	W-1	E-5	S-1/S-2=7/3
実施例10	Ia-7(50)	B-5(2.1)	₩-1	E-6	S-1/S-2=9/1
実施例11	Ia-19(52)	B-19(2.8)	W-4	E-1/K-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例12	Ia-5(50)	B 12(2.0)	W-1	K-1	S-1/S-2 8/2
実施例13	Ia-12(60)	B-20(2.1)	W-5	E-1/E-3=4/6	S-1/S-3-8/2
実施例14	Ia-20(50)	B-21(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例15	Ia-6(50)	B-6(2.4)	W-1	E-1/E-5=5/5	S-1/S-5=9/1
実施例16	Ia-9(60)	B-22(3.1)	₩-4	E-7	S 1/S-2=6/4
実施例 1_7	Ia 21(50)	B-13(2.0)	₩-1	E-1	8 1/8-2=8/2
実施例18	Ia-22(50)	B-23(2.9)	₩-5	E-8	S-1/S-2=8/2
実施例19	1a-8(50)	B 7(2.5)	W-1	E-3	S-1
実施例20	Ia-13(40)	B-14(1.9)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例21	Ia-23(50)	B-15(2.1)	W-4	E −1	S-3/S-4=8/2
実施例22	Ia-14(55)	B-8(2.1)	W-1	E-1/E 4=5/5	_
実施例23	Ia-15(60)	B-9(1.8)	₩-5	E 1	S-1/S-2=8/2
比較例 1	PAG-A(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2

【 0 1 5 1 】尚、上記表 2 中の略号は、以下を意味する。

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株) 製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製) (フッ素及びシリコン系)

W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製)

W-4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル W-5: トロイゾルS-366(トロイケミカル(株) 製)

【0152】E-1:1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

E-2: ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート

E-3:トリオクチルアミン

E-4:トリフェニルイミダゾール

E-5:アンチピリン

E-6:2,6-ジイソプロピルアニリン

E-7: トリイソプロパノールアミン

S-2:プロピレングリコールモノメチルエーテル

S-3:乳酸エチル

S-4:エチルエーテルプロピオネート

 $S-5: \gamma-7$

【0154】PAG-A:トリフェニルスルホニウムノナフレート

【0155】得られたポジ型レジスト組成物について、 LER(ラインエッジラフネス)評価及びネガ化(残 膜)評価を次の通り行った。結果を表3に示す。

【 O 1 5 6 】 (1) LER (ラインエッジラフネス) 評価

上記のように調製したボジ型レジスト組成物をスピンコーターを使用して反射防止膜(DUV42-6 BrewerScience. Inc.製)を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1 μ mのボジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、F2レーザーマイクロステッパー(NA=0.60)を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ボットプレート上で加熱した。更に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液(TMAH水溶液)で23℃にて30秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。ラインパターンの長手方向のエッジ5 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM(日立

製作所社製S-8840)により50ポイント測定し、 標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好 な性能であることを示す。

【0157】(2)ネガ化評価

へキサメチルジシラザン (HMDS)を用いて23℃で20秒間処理したシリコンウエハー上に各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターにより厚さ1000Åに塗布し、真空吸着式ホットプレート上で120℃で60秒間加熱乾燥した。次に、簡易型F2エキシマレーザー露光機(リソテックジャパン社製VUVES-4500)を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した後、110℃で90秒間ウエハーを加熱し、0.262規定TMAH水溶液でパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。現像処理後に膜厚を測定し、50~100mJの高露光量領域に於いて、レジスト膜が完全に溶解しているものを○、残膜が見られるものをネガ化の懸念があるものとして×とした。

[0158]

【表3】

1	ラインエッジラフネス	ネガ化評価
	(nm)	
実施例 1	8. 2	0
実施例 2	7.9	0
実施例3	7.8	0
実施例 4	7.5	0
実施例 5	8.3	00
実施例 6	8. 2	0
実施例 7	7. 9	0 0
実施例8	8. 1	0
実施例 9	7. 9	0
実施例10	8.2	0
実施例11	7.8	0
_ 実施例 1 2	9.1	0
実施例13	8.8	0
実施例14	8. 7	
実施例15	7.9	0
実施例16	8.0	0 0 0 0
実施例17	8. 9	0
実施例18	7.9	0
実施例19	8.1	0
実施例20	8. 2	0
実施例21	8. 1	0
実施例22	7.6	0
実施例23	7.7	0
上較例1	13.9	×

【0159】表3の結果より、本発明のポジ型レジスト 組成物は、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発 生し難いことが判る。

[0160]

【発明の効果】本発明により、ラインエッジラフネスが 発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に 露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提 供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月18日(2002.4.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

CA01 JA38

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 C O 8 F	7 32/04	餓別記 号	F I C 0 8 F	32/04	Į					(参考)
G03F H01L	.,	503	G03F H01L	7/00 21/30	-		5 0 3 5 0 2			
(72)発明者	佐々木 知也 静岡県榛原郡吉田 真フイルム株式会	H町川尻4000番地 ≷社内	F <i>ターム(</i> {	参考)		AC08 CB08 CC04	AD03 CB14 CC20 AB07 BA03	BE07 CB16 FA17 AL08 BA04	BE10 CB41 AR09 BA05	BG00 CB45 AR11 BA06